



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02809716.5

[43] 公开日 2004 年 7 月 7 日

[11] 公开号 CN 1511327A

[22] 申请日 2002.5.10 [21] 申请号 02809716.5

[30] 优先权

[32] 2001. 5. 11 [33] JP [31] 141405/2001

[32] 2001. 8. 23 [33] JP [31] 252628/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/004571 2002.5.10

[87] 国际公布 WO2002/101773 日 2002.12.19

[85] 进入国家阶段日期 2003.11.11

[71] 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 武田政幸 竹原雅裕 宇惠诚

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

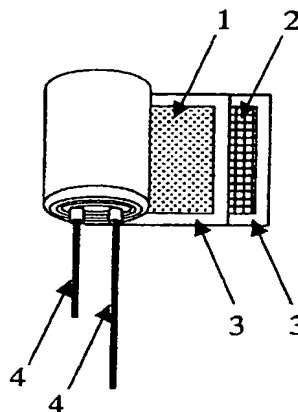
代理人 丁香兰

权利要求书 5 页 说明书 20 页 附图 3 页

[54] 发明名称 电解电容器用电解液及使用该电解液的电解电容器

[57] 摘要

本发明涉及电导率高、热稳定性优异、电压强度高的电解电容器用电解液。该电解电容器用电解液的特征为是含有四氟铝酸离子电解电容器用电解液和含有盐及溶剂的电解电容器用电解液，其特征还在于，在 25℃ 的电导率  $X(\text{mS cm}^{-1})$  和电容器的电压强度  $Y(\text{V})$  满足式(I)： $Y \geq -7.5X + 150$  且  $X \geq 4$ 、 $Y > 0$ 。



1. 含有四氟铝酸离子的电解电容器用电解液。
2. 如权利要求1所述的电解电容器用电解液，其特征在于，该电  
5 解液是以选自四氟铝酸的季鎏盐、胺盐、铵盐和碱金属盐构成的组中的1  
种或多种盐的形式含有四氟铝酸离子。
3. 如权利要求2所述的电解电容器用电解液，其特征在于，所述  
季鎏盐是选自季铵盐、季磷鎏盐、季咪唑鎏盐和季脒鎏盐构成的组中的1  
种或多种盐。
- 10 4. 如权利要求3所述的电解电容器用电解液，其特征在于，所述  
季鎏盐的碳数之和为4~12。
5. 如权利要求2~4中任一项所述的电解电容器用电解液，其特  
征在于，所述季鎏盐的季鎏离子是选自四乙基铵、三乙基甲基铵、二乙  
基二甲基铵、乙基三甲基铵、四甲基铵、N,N-二甲基吡咯烷鎏、N-乙基  
15 -N-甲基吡咯烷鎏、1,3-二甲基咪唑鎏、1,2,3-三甲基咪唑鎏、1-乙基-3-甲  
基咪唑鎏、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎏、1,2,3,4-四甲基咪唑鎏、1,3-二乙基  
咪唑鎏、2-乙基-1,3-二甲基咪唑鎏、1,3-二甲基-2-正丙基咪唑鎏、1,3-二  
甲基-2-正戊基咪唑鎏、1,3-二甲基-2-正庚基咪唑鎏、1,3,4-三甲基咪唑鎏、  
2-乙基-1,3,4-三甲基咪唑鎏、1,3-二甲基苯并咪唑鎏、1-苯基-3-甲基咪唑  
20 鎏、1-苯甲基-3-甲基咪唑鎏、1-苯基-2,3-二甲基咪唑鎏、1-苯甲基-2,3-二  
甲基咪唑鎏、2-苯基-1,3-二甲基咪唑鎏、2-苯甲基-1,3-二甲基咪唑鎏、1,3-  
二甲基-2-甲基咪唑啉鎏、1,2,3-三甲基咪唑啉鎏、1-乙基-3-甲基咪唑啉鎏、  
1-乙基-2,3-二甲基咪唑啉鎏、1,2,3,4-四甲基咪唑啉鎏、1,3-二乙基咪唑啉  
鎏、2-乙基-1,3-二甲基咪唑啉鎏、1,3-二甲基-2-正丙基咪唑啉鎏、1,3-二  
25 甲基-2-正戊基咪唑啉鎏、1,3-二甲基-2-正庚基咪唑啉鎏、1,3,4-三甲基咪  
唑啉鎏、2-乙基-1,3,4-三甲基咪唑啉鎏、1-苯基-3-甲基咪唑啉鎏、1-苯甲  
基-3-甲基咪唑啉鎏、1-苯基-2,3-二甲基咪唑啉鎏、1-苯甲基-2,3-二甲基咪  
唑啉鎏、2-苯基-1,3-二甲基咪唑啉鎏和2-苯甲基-1,3-二甲基咪唑啉鎏构成  
的组中的1种或多种离子。

6. 如权利要求 1~5 中任一项所述的电解电容器用电解液, 其特征在于, 所述电解液含有大于等于 50 重量%的溶剂, 该溶剂是选自碳酸酯、羧酸酯、磷酸酯、腈、酰胺、砜、醇和水构成的组中的 1 种或多种溶剂。

5 7. 如权利要求 6 所述的电解电容器用电解液, 其特征在于, 所述溶剂为选自环丁砜或 3-甲基环丁砜的 1 种或多种溶剂, 相对于溶剂的总重量, 其含量大于等于 40 重量%。

8. 如权利要求 6 所述的电解电容器用电解液, 其特征在于, 所述溶剂为选自碳酸酯、羧酸酯、磷酸酯、腈、酰胺和醇构成的组中的 1 种  
10 或多种溶剂, 相对于溶剂的总重量, 其含量大于等于 40 重量%。

9. 如权利要求 8 所述的电解电容器用电解液, 其特征在于, 所述溶剂为选自  $\gamma$ -丁内酯或乙二醇中的 1 种或多种溶剂, 相对于溶剂的总重量, 其含量大于等于 40 重量%。

10. 如权利要求 1 所述的电解电容器用电解液, 其特征在于, 所述  
15 溶剂是环丁砜和/或  $\gamma$ -丁内酯, 在该溶剂中添加相对于电解液的总重量的 5~40 重量%的四氟铝酸 1-乙基-2,3-二甲基咪唑啉鎓盐或四氟铝酸 1,2,3,4-四甲基咪唑啉鎓盐。

11. 如权利要求 1~10 中任一项所述的电解电容器用电解液, 其特征在于, 该电解液还含有选自硝基化合物、磷化合物、硼化合物、金属  
20 氧化物微粒、聚亚烷基二醇及聚硅氧烷离子构成的组中的 1 种或多种添加剂。

12. 如权利要求 1~11 中任一项所述的电解电容器用电解液, 其特征在于, 所述电解液含有的水份小于等于 1 重量%。

13. 使用如权利要求 1~12 中任一项所述的电解电容器用电解液的  
25 电解电容器。

14. 具有对置放置的阳极电极和阴极电极的电解电容器, 在所述阳极电极的表面具有电绝缘性氧化膜, 在所述的阳极电极和阴极电极之间隔有隔板, 其特征在于, 该隔板上保有的电解液是如权利要求 1~12 中任一项所述的电解电容器用电解液。

15. 使用含有四氟铝酸离子的导电材料的电化学元件。

16. 电解电容器用电解液, 其特征在于, 其含有盐和溶剂, 在 25℃, 电导率  $X$  ( $\text{mS cm}^{-1}$ ) 和电容器的电压强度  $Y$  (V) 满足式 (I):

$$Y \geq -7.5X + 150 \text{ 且 } X \geq 4, Y > 0 \quad (\text{I})$$

5 17. 如权利要求 16 所述的电解电容器用电解液, 其特征在于, 进一步满足式 (II):

$$Y \geq -7.5X + 150 \text{ 且 } X \geq 8, Y > 0 \quad (\text{II})$$

18. 如权利要求 16 或 17 所述的电解电容器用电解液, 其特征在于, 所述电解液含有大于等于 50 重量%的溶剂, 而且在该溶剂中, 沸点大于  
10 等于 250℃、熔点为 -60~40℃且介电常数 ( $\epsilon$ 、25℃) 大于等于 25 的溶剂重量比例大于等于沸点大于等于 190℃小于 250℃、熔点为 -60~40℃且介电常数 ( $\epsilon$ 、25℃) 大于等于 25 的溶剂重量比例。

19. 如权利要求 18 所述的电解电容器用电解液, 其特征在于, 所述溶剂中沸点大于等于 250℃、熔点为 -60~40℃且介电常数 ( $\epsilon$ 、25℃)  
15 大于等于 25 的溶剂是砜。

20. 如权利要求 19 所述的电解电容器用电解液, 其特征在于, 所述砜为环丁砜或 3-甲基环丁砜。

21. 如权利要求 16 或 17 所述的电解电容器用电解液, 其特征在于, 所述电解液含有大于等于 50 重量%的溶剂, 而且在该溶剂中, 沸点大于  
20 等于 190℃小于 250℃、熔点为 -60~40℃且介电常数 ( $\epsilon$ 、25℃) 大于等于 25 的溶剂重量比例超过沸点大于等于 250℃、熔点为 -60~40℃且介电常数 ( $\epsilon$ 、25℃) 大于等于 25 的溶剂重量比例。

22. 如权利要求 21 所述的电解电容器用电解液, 其特征在于, 还满足式 (III):

25 
$$Y \geq -7.5X + 220 \quad (\text{III})$$

23. 如权利要求 21 或 22 所述的电解电容器用电解液, 其特征在于, 所述溶剂中沸点大于等于 190℃小于 250℃、熔点为 -60~40℃且介电常数 ( $\epsilon$ 、25℃) 大于等于 25 的溶剂是选自碳酸酯、羧酸酯、磷酸酯、腈、酰胺和醇构成的组中的 1 种或多种溶剂。

25. 如权利要求 16~24 中任一项所述的电解电容器用电解液, 其  
5 特征在于, 所述电解液含有四氟铝酸离子。

27. 如权利要求 26 所述的电解电容器用电解液, 其特征在于, 所述季鏽盐是选自季铵盐、季磷鏽盐、季咪唑鏽盐和季脒鏽盐构成的组中的 1 种或多种盐。

29. 如权利要求 26~28 中任一项所述的电解电容器用电解液，其特征在于，所述季鎏盐的季鎏离子是选自四乙基铵、三乙基甲基铵、二乙基二甲基铵、乙基三甲基铵、四甲基铵、N,N-二甲基吡咯烷鎏、N-乙基-N-甲基吡咯烷鎏、1,3-二甲基咪唑鎏、1,2,3-三甲基咪唑鎏、1-乙基-3-甲基咪唑鎏、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎏、1,2,3,4-四甲基咪唑鎏、1,3-二乙基咪唑鎏、2-乙基-1,3-二甲基咪唑鎏、1,3-二甲基-2-正丙基咪唑鎏、1,3-二甲基-2-正戊基咪唑鎏、1,3-二甲基-2-正庚基咪唑鎏、1,3,4-三甲基咪唑鎏、2-乙基-1,3,4-三甲基咪唑鎏、1,3-二甲基苯并咪唑鎏、1-苯基-3-甲基咪唑鎏、1-苯甲基-3-甲基咪唑鎏、1-苯基-2,3-二甲基咪唑鎏、1-苯甲基-2,3-二甲基咪唑鎏、2-苯基-1,3-二甲基咪唑鎏、2-苯甲基-1,3-二甲基咪唑鎏、1,3-二甲基咪唑啉鎏、1,2,3-三甲基咪唑啉鎏、1-乙基-3-甲基咪唑啉鎏、1-乙基-2,3-二甲基咪唑啉鎏、1,2,3,4-四甲基咪唑啉鎏、1,3-二乙基咪唑啉鎏、2-乙基-1,3-二甲基咪唑啉鎏、1,3-二甲基-2-正丙基咪唑啉鎏、1,3-二甲基-2-正戊基咪唑啉鎏、1,3-二甲基-2-正庚基咪唑啉鎏、1,3,4-三甲基咪唑啉鎏、2-乙基-1,3,4-三甲基咪唑啉鎏、1-苯基-3-甲基咪唑啉鎏、1-苯甲基-3-甲基咪唑啉鎏、1-苯基-2,3-二甲基咪唑啉鎏、1-苯甲基-2,3-二甲基咪

唑啉鎓、2-苯基-1,3-二甲基咪唑啉鎓和 2-苯甲基-1,3-二甲基咪唑啉鎓构成的组中的 1 种或多种离子。

30. 如权利要求 16 或 17 所述的电解电容器用电解液,其特征在于,所述溶剂是环丁砜和/或  $\gamma$ -丁内酯,在该溶剂中添加相对于电解液的总重量 5 量的 5~40 重量%的四氟铝酸 1-乙基-2,3-二甲基咪唑啉鎓盐或四氟铝酸 1,2,3,4-四甲基咪唑啉鎓盐。

31. 如权利要求 16~30 中任一项所述的电解电容器用电解液,其特征在于,所述电解液还含有选自硝基化合物、磷化合物、硼化合物、金属氧化物微粒、聚亚烷基二醇及聚硅氧烷离子构成的组中的 1 种或多 10 种添加剂。

32. 如权利要求 16~31 中任一项所述的电解电容器用电解液,其特征在于,所述电解液含有的水份小于等于 1 重量%。

33. 使用如权利要求 16~32 中任一项所述的电解电容器用电解液的电解电容器。

15 34. 具有对置放置的阳极电极和阴极电极的电解电容器,在所述阳极电极的表面具有电绝缘性的氧化膜,在所述的阳极电极和阴极电极之间隔有隔板,其特征在于,所述隔板上保有的电解液是如权利要求 16~32 中任一项所述的电解电容器用电解液。

## 电解电容器用电解液及使用该电解液的电解电容器

## 5 技术领域

本发明涉及电解电容器用电解液及使用该电解液的电解电容器。

## 背景技术

电解电容器具有体积小静电容量大的特点，多用于低频的滤波器或  
10 旁路电容器。电解电容器一般具有将阳极箔和阴极箔隔着隔板卷曲，放入外壳内，构成的密封结构（参照图 1 和图 2）。阳极箔上，作为电介质层使用形成绝缘氧化膜的铝或钽等金属，阴极箔上，一般使用蚀刻处理的铝箔。因此，为了防止两极短路，在介于阳极和阴极之间的隔板中浸有电解液，从而作为真正的阴极发挥作用。因此，电解液是对电解电容  
15 器特性有较大影响的重要组成物。

由于电解液特性中的电导率直接关系到电解电容器的能量损失和阻抗特性等，所以需要大力开发具有高电导率的电解液。例如公开了在  $\gamma$ -丁内酯等非质子性溶剂中溶解苯二甲酸或马来酸等的季铵盐（特开昭 62-145715 号公报和特开昭 62-145713 号公报）或季脒鎓盐（国际公开：  
20 WO95/15572 号公报和特开平 9-283379 号公报）的电解液。但是，这些电解液的离子可移动性不充分，而且阳极铝的化学生成性也不好，所以一般只能用于额定电压小于等于 35V 的电容器。即，这些电解液，一般只能得到电导率  $X$  小于等于  $13\text{mS cm}^{-1}$ ，电压强度  $Y$  小于等于 100V 的电容器，而且，电导率  $X$  值为较大值  $13\text{mS cm}^{-1}$  的电解液中，电压强度  
25 就会小到大约 60V。另一方面，在电压强度  $Y$  为较大值 100V 的电解液中，电导率就会小到  $8\text{mS cm}^{-1}$ 。

电解电容器用电解液要求具有更高的电导率、更佳的热稳定性、更高的耐压性，而且必须同时具有这些性质。另外，对于电解电容器，要求其是阻抗更低、热稳定性更佳、耐压性更高的电解电容器，而且必须

同时具有这些性质。但是，以往不能得到具备这些要求的电解电容器用  
电解液和电解电容器。

### 发明内容

5 为解决上述课题，本发明者们进行了专心深入地研究，结果发现，  
通过对构成电解液的盐的选择（阳离子成分和阴离子成分）和溶剂的选  
择等，并在电解液满足特定条件的情况下，可以得到与现有技术相比性  
能得到显著提高的、优异的电解电容器用电解液及电解电容器，从而完  
成了本发明。

10 即，本发明（1）涉及含有四氟铝酸离子的电解电容器用电解液，所  
述电解电容器用电解液含有四氟铝酸的季鏻盐、胺盐、铵盐和碱金属盐  
中的一种或多形式的四氟铝酸离子。

另外，本发明涉及使用本发明（1）的电解电容器用电解液的电解电  
容器，是使用含有四氟铝酸离子的导电材料的电化学元件。

15 另外，本发明（2）涉及包含了盐和溶剂的电解电容器用电解液，其  
特征在于，所述电解电容器用电解液在 25℃ 的电导率  $X$  ( $\text{mS cm}^{-1}$ ) 和电  
容器的电压强度  $Y$  (V) 满足式 (I)：

$$Y \geq -7.5X + 150 \text{ 且 } X \geq 4, Y > 0 \quad (\text{I})$$

另外，还满足式 (II)：

20  $Y \geq -7.5X + 150 \text{ 且 } X \geq 8, Y > 0 \quad (\text{II})$

另外，本发明涉及如本发明（2）所述的电解电容器用电解液，其特  
征是电解液含有大于等于 50 重量%的溶剂，而且在该溶剂中，沸点大于  
等于 250℃、熔点为 -60~40℃ 且介电常数 ( $\epsilon$ 、25℃) 大于等于 25 的溶  
剂的重量比例大于等于沸点大于等于 190℃ 小于 250℃、熔点为 -60~40  
25 ℃ 且介电常数 ( $\epsilon$ 、25℃) 大于等于 25 的溶剂的重量比例；其特征还可  
以是电解液含有大于等于 50 重量%的溶剂，而且在该溶剂中，沸点大于  
等于 190℃ 小于 250℃、熔点为 -60~40℃ 且介电常数 ( $\epsilon$ 、25℃) 大于等  
于 25 的溶剂的重量比例超过沸点大于等于 250℃、熔点为 -60~40℃、介  
电常数 ( $\epsilon$ 、25℃) 大于等于 25 的溶剂的重量比例。



另外,本发明涉及使用本发明(2)的电解电容器用电解液的电解电容器。

#### 附图说明

5 图1是电解电容器的卷曲形元件的立体图,符号1表示阳极箔、符号2表示阴极箔,符号3表示隔板、符号4表示引线。图2是电解电容器的剖面图,符号5表示封口物,符号6表示外壳。图3是表示本发明的电解电容器用电解液的电导率X和电解电容器的电压强度Y的关系的折线图。

10

#### 具体实施方式

以下,详细说明本发明的电解电容器用电解液和电解电容器。

本发明的第一实施方式是含有四氟铝酸离子的电解电容器用电解液。发现在电解电容器用电解液中作为阴离子成分含有四氟铝酸离子的  
15 情况下,可以得到电导率高、热稳定性优异而且电压强度高的电解液。

此处,四氟铝酸离子是铝原子上结合四个氟原子得到的一价阴离子,化学式用 $\text{AlF}_4^-$ 表示,也称作四氟铝酸盐。

本发明的电解液中全部或部分阴离子成分使用四氟铝酸离子,阴离子成分中四氟铝酸离子优选5~100摩尔%,更优选30~100摩尔%,特别  
20 优选50~100摩尔%,最优选100摩尔%。

本发明的电解液中四氟铝酸离子可以以盐的形式存在于电解液中。四氟铝酸盐适于从季鎏盐、胺盐、铵盐和碱金属盐构成的组中选择1种或多种。

作为季鎏盐的合适的例子可以列举出季铵盐、季磷鎏盐、季咪唑鎏  
25 盐和季脒鎏盐。

季铵盐的季铵离子的合适例子列举如下:

#### (i) 四烷基铵

例如,四甲基铵、乙基三甲基铵、二乙基二甲基铵、三乙基甲基铵、四乙基铵、三甲基正丙基铵、三甲基异丙基铵、三甲基正丁基铵、三甲

基异丁基铵、三甲基叔丁基铵、三甲基正己基铵、二甲基二正丙基铵、二甲基二异丙基铵、二甲基正丙基异丙基铵、甲基三正丙基铵、甲基三异丙基铵、甲基二正丙基异丙基铵、甲基正丙基二异丙基铵、三乙基正丙基铵、三乙基异丙基铵、三乙基正丁基铵、三乙基异丁基铵、三乙基叔丁基铵、二甲基二正丁基铵、二甲基正丁基乙基铵、二甲基异丁基乙基铵、二甲基叔丁基乙基铵、二甲基正丁基异丁基铵、二甲基正丁基叔丁基铵、二甲基异丁基叔丁基铵、二乙基二正丙基铵、二乙基二异丙基铵、二乙基正丙基异丙基铵、乙基三正丙基铵、乙基三异丙基铵、乙基二正丙基异丙基铵、乙基正丙基二异丙基铵、二乙基甲基正丙基铵、乙基二甲基正丙基铵、乙基甲基二正丙基铵、二乙基甲基异丙基铵、乙基二甲基异丙基铵、乙基甲基二异丙基铵、乙基甲基正丙基异丙基铵、四正丙基铵、四异丙基铵、正丙基三异丙基铵、二正丙基二异丙基铵、三正丙基异丙基铵、三甲基丁基铵、三甲基戊基铵、三甲基己基铵、三甲基庚基铵、三甲基辛基铵、三甲基壬基铵等。这些烷基铵中任一个的碳数之和都是 4~12, 不过在本发明的电解液中也可以使用碳数之和大于等于 13 的烷基铵, 例如三甲基癸基铵、三甲基十一烷基铵、三甲基十二烷基铵等。

(ii) 芳香族取代铵

例如三甲基苯基铵等碳数之和为 4~12 的芳香族取代铵和四苯基铵等碳数之和大于等于 13 的芳香族取代铵。

(iii) 脂环铵

例如 N,N-二甲基吡咯烷鎓、N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓、N,N-二乙基吡咯烷鎓、N,N-四亚甲基吡咯烷鎓等吡咯烷鎓; N,N-二甲基哌啶鎓、N-乙基-N-甲基哌啶鎓、N,N-二乙基哌啶鎓、N,N-四亚甲基哌啶鎓、N,N-五亚甲基哌啶鎓等哌啶鎓; N,N-二甲基吗啉鎓、N-乙基-N-甲基吗啉鎓、N,N-二乙基吗啉鎓等吗啉鎓。这些脂环铵中任一个的碳数之和都是 4~12, 不过在本发明的电解液中也可以使用碳数之和大于等于 13 的脂环铵。

(iv) 含氮杂环芳香化合物的离子

例如可以举出 N-甲基吡啶鎓、N-乙基吡啶鎓、N-正丙基吡啶鎓、N-

异丙基吡啶鎓、N-正丁基吡啶鎓等吡啶鎓。这些化合物中任一个的碳数之和都是4~12, 不过在本发明的电解液中也可以使用碳数之和大于等于13的化合物。

季磷鎓盐的季磷鎓离子合适的例子, 可以列举出四甲基磷鎓、三乙  
5 基甲基磷鎓、四乙基磷鎓等。这些化合物中任一个的碳数之和都是4~12, 不过在本发明的电解液中也可以使用碳数之和大于等于13的化合物。

季咪唑鎓盐的季咪唑鎓离子合适的例子, 可以列举出1,3-二甲基咪唑  
鎓、1,2,3-三甲基咪唑鎓、1-乙基-3-甲基咪唑鎓、1-乙基-2,3-二甲基咪唑  
鎓、1,3-二乙基咪唑鎓、1,2-二乙基-3-甲基咪唑鎓、1,3-二乙基-2-甲基咪  
10 唑鎓、1,2-二甲基-3-正丙基咪唑鎓、1-正丁基-3-甲基咪唑鎓、1-甲基-3-  
正丙基-2,4-二甲基咪唑鎓、1,2,3,4-四甲基咪唑鎓、1,2,3,4,5-五甲基咪唑鎓、  
2-乙基-1,3-二甲基咪唑鎓、1,3-二甲基-2-正丙基咪唑鎓、1,3-二甲基-2-正  
戊基咪唑鎓、1,3-二甲基-2-正庚基咪唑鎓、1,3,4-三甲基咪唑鎓、2-乙基  
-1,3,4-三甲基咪唑鎓、1,3-二甲基苯并咪唑鎓、1-苯基-3-甲基咪唑鎓、1-  
15 苯甲基-3-甲基咪唑鎓、1-苯基-2,3-二甲基咪唑鎓、1-苯甲基-2,3-二甲基咪  
唑鎓、2-苯基-1,3-二甲基咪唑鎓、2-苯甲基-1,3-二甲基咪唑鎓等。这些化  
合物都是碳数之和为4~12的季咪唑鎓。

另外, 在本发明的电解液中也可以使用碳数之和大于等于13的季咪  
唑鎓, 作为合适的例子可以举出1,3-二甲基-2-正十一烷基咪唑鎓、1,3-  
20 二甲基-2-正十七烷基咪唑鎓等。另外, 在本发明的电解液中也可以使用  
含有羟基和醚基的季咪唑鎓, 作为合适的例子可以举出2-(2'-羟基)乙基  
-1,3-二甲基咪唑鎓、1-(2'-羟基)乙基-2,3-二甲基咪唑鎓、2-乙氧甲基-1,3-  
二甲基咪唑鎓、1-乙氧甲基-2,3-二甲基咪唑鎓等。

作为季脒鎓的合适的例子, 可以列举出1,3-二甲基咪唑啉鎓、1,2,3-  
25 三甲基咪唑啉鎓、1-乙基-3-甲基咪唑啉鎓、1-乙基-2,3-二甲基咪唑啉鎓、  
1,3-二乙基咪唑啉鎓、1,2-二乙基-3-甲基咪唑啉鎓、1,3-二乙基-2-甲基咪  
唑啉鎓、1,2-二甲基-3-正丙基咪唑啉鎓、1-正丁基-3-甲基咪唑啉鎓、1-  
甲基-3-正丙基-2,4-二甲基咪唑啉鎓、1,2,3,4-四甲基咪唑啉鎓、2-乙基-1,3-  
二甲基咪唑啉鎓、1,3-二甲基-2-正丙基咪唑啉鎓、1,3-二甲基-2-正戊基咪

唑啉鎓、1,3-二甲基-2-正庚基咪唑啉鎓、1,3,4-三甲基咪唑啉鎓、2-乙基-1,3,4-三甲基咪唑啉鎓、1-苯基-3-甲基咪唑啉鎓、1-苯甲基-3-甲基咪唑啉鎓、1-苯基-2,3-二甲基咪唑啉鎓、1-苯甲基-2,3-二甲基咪唑啉鎓、2-苯基-1,3-二甲基咪唑啉鎓、2-苯甲基-1,3-二甲基咪唑啉鎓等咪唑啉鎓；1,3-二甲

5 基四氢嘧啶鎓、1,3-二乙基四氢嘧啶鎓、1-乙基-3-甲基四氢嘧啶鎓、1,2,3-三甲基四氢嘧啶鎓、1,2,3-三乙基四氢嘧啶鎓、1-乙基-2,3-二甲基四氢嘧啶鎓、2-乙基-1,3-二甲基四氢嘧啶鎓、1,2-二乙基-3-甲基四氢嘧啶鎓、1,3-二乙基-2-甲基四氢嘧啶鎓、5-甲基-1,5-二氮杂双环(4.3.0)壬烯鎓-5、8-甲基-1,8-二氮杂双环(4.0)十一碳烯鎓-7 等四氢化嘧啶鎓。这些化合物

10 都是碳数之和为 4~12 的季脒鎓。

另外，在本发明的电解液中也可以使用碳数之和大于等于 13 的季脒鎓，作为合适的例子可以列举出 1,3-二甲基-2-正十一烷基咪唑啉鎓、1,3-二甲基-2-正十七烷基咪唑啉鎓等。另外，在本发明的电解液中也可以使用具有羟基和醚基的季脒鎓，作为合适的例子可以列举出 2-(2'-羟基)乙

15 基-1, 3-二甲基咪唑啉鎓、1-(2'-羟基)乙基-2,3-二甲基咪唑啉鎓、2-乙氧甲基-1,3-二甲基咪唑啉鎓、1-乙氧甲基-2,3-二甲基咪唑啉鎓等。

本发明的电解液除了含有季鎓盐之外，还可以含有作为胺盐、铵盐( $\text{NH}_4^+\text{AlF}_4^-$ )、碱金属盐的四氟铝酸离子。

作为胺盐的胺，合适的例子有三甲基胺、乙基二甲基胺、二乙基甲

20 基胺、三乙基胺、吡啶、N-甲基咪唑、1,5-二氮杂双环(4.3.0)壬烯-5、1,8-二氮杂双环(5.4.0)十一碳烯-7 等叔胺。另外，除上述叔胺以外，还可以使用伯胺和仲胺，例如，二乙基胺、二异丙基胺、异丁基胺、二-2-乙基己基胺、吡咯烷、哌啶、吗啉、六亚甲基亚胺、乙胺、正丙胺、异丙胺、叔丁胺、亚丁胺、2-乙基己胺、3-甲氧基丙胺、3-乙氧基丙胺等。

25 作为碱金属的合适的例子可以列举出锂、钠、钾、铷、铯等。

这些阳离子成分中，从获得高电导率的电解液的观点出发，优选碳数之和为 4~12 的季鎓，特别优选从四乙基铵、三乙基甲基铵、二乙基二甲基铵、乙基三甲基铵、四甲基铵、N,N-二甲基吡咯烷鎓、N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓、1,3-二甲基咪唑鎓、1,2,3-三甲基咪唑鎓、1-乙基-3-甲基

咪唑鎓、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎓、1,2,3,4-四甲基咪唑鎓、1,3-二乙基咪唑鎓、2-乙基-1,3-二甲基咪唑鎓、1,3-二甲基-2-正丙基咪唑鎓、1,3-二甲基-2-正戊基咪唑鎓、1,3-二甲基-2-正庚基咪唑鎓、1,3,4-三甲基咪唑鎓、2-乙基-1,3,4-三甲基咪唑鎓、1,3-二甲基苯并咪唑鎓、1-苯基-3-甲基咪唑鎓、1-苯甲基-3-甲基咪唑鎓、1-苯基-2,3-二甲基咪唑鎓、1-苯甲基-2,3-二甲基咪唑鎓、2-苯基-1,3-二甲基咪唑鎓、2-苯甲基-1,3-二甲基咪唑鎓、1,3-二甲基咪唑啉鎓、1,2,3-三甲基咪唑啉鎓、1-乙基-3-甲基咪唑啉鎓、1-乙基-2,3-二甲基咪唑啉鎓、1,2,3,4-四甲基咪唑啉鎓、1,3-二乙基咪唑啉鎓、2-乙基-1,3-二甲基咪唑啉鎓、1,3-二甲基-2-正丙基咪唑啉鎓、1,3-二甲基-2-正戊基咪唑啉鎓、1,3-二甲基-2-正庚基咪唑啉鎓、1,3,4-三甲基咪唑啉鎓、2-乙基-1,3,4-三甲基咪唑啉鎓、1-苯基-3-甲基咪唑啉鎓、1-苯甲基-3-甲基咪唑啉鎓、1-苯基-2,3-二甲基咪唑啉鎓、1-苯甲基-2,3-二甲基咪唑啉鎓、2-苯基-1,3-二甲基咪唑啉鎓和2-苯甲基-1,3-二甲基咪唑啉鎓中选择1种或多种,更优选1-乙基-2,3-二甲基咪唑啉鎓、1,2,3,4-四甲基咪唑啉鎓。

另外,本发明的电解液可以包含四氟铝酸离子以外的阴离子成分,作为具体的例子可以列举出例如含氟无机离子的四氟硼酸离子、六氟磷酸离子、六氟砷酸离子、六氟锑酸离子、六氟铋酸离子、六氟钽酸离子等含氟无机离子;苯二酸离子、马来酸离子、水杨酸离子、苯甲酸离子、己二酸离子等羧酸离子;苯磺酸离子、甲基苯磺酸离子、十二烷基苯磺酸离子、三氟甲磺酸离子、全氟丁磺酸等磺酸离子;硼酸离子、磷酸离子等无机含氧酸离子;双(三氟甲磺酰基)亚胺离子、双(五氟乙磺酰基)亚胺离子、三(三氟甲磺酰基)甲基化物离子、全氟烷基硼酸酯离子、全氟烷基磷酸酯离子等。作为盐,可以合用苯二甲酸氢盐和马来酸氢盐。例如在合用四氟铝酸盐和邻苯二甲酸氢盐、马来酸氢盐等情况下,优选四氟铝酸盐占主体,优选相对盐的总重量四氟铝酸盐大于等于50重量%,较优选大于等于60重量%,更优选大于等于70重量%,比率越高越佳。

本发明中四氟铝酸盐用于电解电容器的情况下,因为必须达到高纯度,所以盐必须经过进一步重结晶或溶剂提取等,精制到所要求的纯度

再使用。

在本发明电解液中，四氟铝酸盐的浓度优选 5~40 重量%，更优选 10~35 重量%。其原因是在浓度过低的情况下电导率低，另外在浓度过高的情况下电解液的粘度增加、低温时易于引起盐析出等。因为一般浓度越低，电解电容器用电解液的电压强度会越大，所以可以根据要求的电容器额定电压决定最适合的浓度。但是，本发明的电解液可以是含有大于等于 50%盐的浓溶液，也可以是常温熔融盐。

从获得具有更佳的电导率、热稳定性、电压强度的本发明电解液观点出发，优选含有大于等于 50 重量%的溶剂。该溶剂可以举出从碳酸酯、羧酸酯、磷酸酯、腈、酰胺、砜、醇和水中选择的 1 种或多种溶剂，但是，用于电解液时，为了表现出长期稳定的特性，优选从碳酸酯、羧酸酯、磷酸酯、腈、酰胺、砜和醇中选择。作为溶剂，使用水时，优选与其他的溶剂配合，作为溶剂的一部分使用。

作为这样的溶剂的具体例子列举如下。链状碳酸酯（例如碳酸二甲酯、碳酸乙基甲基酯、碳酸二乙酯、碳酸二苯基酯、碳酸甲基苯基酯等链状碳酸酯）、环状碳酸酯（例如碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、2,3-二甲基碳酸乙二酯、碳酸丁二酯、碳酸亚乙烯酯、2-乙烯基碳酸乙二酯等环状碳酸酯）等碳酸酯；脂肪族羧酸酯（例如甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯等）、芳香族羧酸酯（例如安息香酸甲酯、安息香酸乙酯等芳香族羧酸酯等）、内酯（例如  $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯、 $\delta$ -戊内酯等）等羧酸酯；磷酸三甲酯、磷酸乙基二甲基酯、磷酸二乙基甲基酯、磷酸三乙基酯等磷酸酯；乙腈、丙腈、甲氧基丙腈、戊二腈、己二腈、2-甲基己二腈等腈；N-甲基甲酰胺、N-乙基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺；二甲基砜、乙基甲基砜、二乙基砜、环丁砜、3-甲基环丁砜、2,4-二甲基环丁砜等砜；乙二醇、丙二醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚等醇；乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、1,4-二氧杂六环、1,3-二氧戊环、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、2,6-二甲基四氢呋喃、四氢吡喃等醚；二甲基亚砜、甲基乙基亚砜、二乙基亚砜等亚砜；1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,3-二甲基-3,4,5,6-

四氢-2-(1H)-嘧啶啉酮、3-甲基-2-噁唑啉酮等。

另外，从获得更佳导电性的电解液的角度出发，优选使用具有大于等于 25 的比介电常数 ( $\epsilon$ 、25°C) 的非水溶剂，另外，从安全性的观点出发，可以优选使用具有大于等于 70°C 燃点的非水溶剂。

- 5 从获得更佳热稳定性的电解液的角度出发，相对于溶剂总重量，优选含有沸点大于等于 250°C、熔点为-60~40°C 和介电常数 ( $\epsilon$ 、25°C) 大于等于 25 的溶剂的量为大于等于 25 重量%，更优选大于等于 40 重量%，特别优选大于等于 50 重量%。作为这些溶剂的例子可以列举出砜，特别优选环丁砜、3-甲基环丁砜。通过将这样的溶剂混入电解液中使用，  
10 可以得到保证其在环境温度为 110~150°C 的条件下工作大于等于 1000 小时，并具有低阻抗、耐高电压强度的电解电容器。

- 另外，从获得更低阻抗电解电容器的角度出发，相对于溶剂总重量，优选含有沸点大于等于 190°C 小于 250°C、熔点为-60~40°C 和介电常数 ( $\epsilon$ 、25°C) 大于等于 25 的溶剂的量为大于等于 25 重量%，更优选大于  
15 等于 40 重量%，特别优选大于等于 50 重量%。作为这样的溶剂的例子可以列举出碳酸酯、羧酸酯、磷酸酯、腈、酰胺和醇，特别优选  $\gamma$ -丁内酯、乙二醇。通过将这样的溶剂混入电解液中使用，可以得到极低阻抗、耐高电压的电解电容器。

- 作为特别优选的电解液，从热稳定性的角度出发，可以列举出溶剂  
20 是环丁砜，将四氟铝酸 1-乙基-2,3-二甲基咪唑啉鎓盐或四氟铝酸 1,2,3,4-四甲基咪唑啉鎓盐，以相对电解液的总重量的 5~40 重量%添加而得到的电解电容器用电解液；从可以获得低阻抗的电解电容器的角度出发，可以列举出溶剂是  $\gamma$ -丁内酯，将四氟铝酸 1-乙基-2,3-二甲基咪唑啉鎓盐或  
四氟铝酸 1,2,3,4-四甲基咪唑啉鎓盐，以相对电解液的总重量的 5~40 重  
25 量%添加而得到的电解电容器用电解液。但是，溶剂也可优选合用环丁砜和  $\gamma$ -丁内酯。

在本发明电解液中除盐和溶剂之外还可以使用各种添加剂。在电解液中加入添加剂的目的是多方面的，可以列举出改善电导率、改善热稳定性、抑制水合或溶解导致的电极恶化、抑制气体的产生、提高电压强

度、改善润性等。添加剂的含量没有特定的限制，但是优选在 0.1~20 重量%的范围，更优选在 0.5~10 重量%的范围。

作为这样的添加剂的例子，可以列举出对硝基酚、间硝基苯乙酮、对硝基安息香酸等硝基化合物；磷酸二丁基酯、磷酸单丁基酯、磷酸二辛基酯、辛基磷酸单辛酯、磷酸等磷化合物；硼酸和多元醇（乙二醇、甘油、甘露糖醇、聚乙烯醇等）的配位化合物等硼化合物；硅烷、铝硅酸盐等金属氧化物微粒；聚乙二醇或聚丙二醇的等聚亚烷基二醇及其共聚物、聚硅氧烷等表面活性剂等。

本发明电解液也可以通过加入高分子化合物进行固化作为所谓的凝胶化电解液使用。作为这样的凝胶化电解液中使用的高分子，可以举出的例子有聚氧乙烯、聚丙烯腈、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等。

本发明的电解液中，电解液溶剂中使用非水溶剂时，通过控制水份含量，所以使用这样的电解液的电容器的寿命特性更加稳定。已知，一般如果使用非水溶剂的电解电容器的电解液中含有大量水份，在长期使用15 时，阳极或阴极的铝受到水合腐蚀，而且会产生气体；另一方面，如果完全没水，修复阳极氧化膜时，其化学生成性具有变差的倾向。

但是，现有的电解液和电容器目前在小于等于额定电压 35V 的低电压区域使用，所以即使存在 3 重量%左右的水份，对电容器的寿命特性的影响也较小。而使用本发明电解液的电容器可以在达到额定电压 100V 20 的高电压区域使用，另外，为了满足高耐热性的要求，所以与现有技术不同，水份含量的影响较大。本发明的电解液使用非水溶剂时，优选电解液中的水份浓度小于等于 1 重量%，如果还考虑上述化学生成性，优选水份浓度为 0.01~1 重量%，特别优选 0.01~0.1 重量%。

25 本发明还提供使用本发明电解液的电解电容器。作为电解电容器的例子可以列举出铝电解电容器、钽电解电容器、铌电解电容器。电解电容器的结构或材料只要使用本发明的电解液，没有特定的限制。因此，目前使用的电解电容器或新公开的电解电容器中使用本发明的电解液的情况全都包括在本发明的范围内。



本发明的铝电解电容器中使用例如将阳极箔和阴极箔隔着隔板卷曲形成的元件。阳极箔也可使用通过将纯度为 99.9% 的铝箔在酸性溶液中进行化学或电化学的蚀刻，进行扩面处理后，在己二酸铵或硼酸、磷酸等的水溶液中进行化学生成处理，其表面上形成氧化铝薄膜层的铝箔。阴极箔也可以使用将纯度为 99.9% 的铝箔进行蚀刻扩面处理后形成的箔。另外，阴极箔也可以使用在蚀刻的铝箔的表面上形成氮化钛薄膜的箔（例如特开平 9-186054 号公报所述）。这样构成的电容器元件的隔板中浸渍本发明的电解液。将隔板中浸渍了电解液的元件放置在有底的筒状的铝外壳中，在外壳的开口顶部插入丁基橡胶制的封口物，并对外壳的顶部进行加工，进行电解电容器的封口，从而得到铝电解电容器。由于将封口物的表面用特氟隆等树脂包被，如果粘合贝克莱特等板，溶剂蒸气的通透性就会降低，因而更优选。

隔板通常可以使用马尼拉纸或牛皮纸等纸，也可以使用玻璃纤维、聚丙烯、聚乙烯等的无纺布。封口物使用的丁基橡胶可以使用在异丁烯和异戊二烯的共聚物构成的生橡胶中添加增强剂（炭黑等）、增量剂（粘土、滑石、碳酸钾等）、加工辅助剂（硬脂酸、氧化锌等）、硫化剂等，混匀后，辊轧、成型的橡胶弹性体。硫化剂可以使用烷基酚甲醛树脂；过氧化物（过氧化异丙苯、1,1-二-（叔丁基过氧）-3,3,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基-2,5-二-（叔丁基过氧）己烷等）；醌型化合物（对苯醌二肟、p,p'-二苯甲酰对苯醌二肟等）；硫等。

另外，本发明的铝电解电容器也可以是用密封接头结构或树脂盒密封的结构（例如特开平 8-148384 号公报所述）。橡胶密封结构的铝电解电容器因为气体一定程度上可以通过橡胶，所以在高温环境下溶剂从电容器内部挥发到大气中，另外，在高温高湿环境下，水份从大气中混入电容器内部。这样的恶劣环境会引起电容器静电容量减少等所不希望的特性变化。另一方面，在密封接头结构或树脂盒的封闭结构的电容器中，气体的通透量极小，所以即使在上述恶劣环境下也可以表现出稳定的特性。

本发明的第二实施方式是含有盐和溶剂的电解电容器用电解液，其

特征在于, 在 25℃, 电导率  $X$  ( $\text{mS cm}^{-1}$ ) 和电容器的电压强度  $Y$  (V) 满足式 (I):

$$Y \geq -7.5X + 150 \text{ 且 } X \geq 4, Y > 0 \quad (\text{I})$$

选择电解液组成成分的盐和溶剂的种类和浓度, 从而使电导率  $X$  和电压强度  $Y$  的关系满足式 (I) 的关系, 这样就可以获得低阻抗耐压性优异的电解电容器。

式 (I) 中电导率  $X$  是在 25℃ 的电解液的电导率  $X$  ( $\text{mS cm}^{-1}$ ), 可以使用电导率仪测定。在本发明中, 电导率  $X$  优选大于等于  $4\text{mS cm}^{-1}$ , 更优选大于等于  $8\text{mS cm}^{-1}$ 。其原因是使用电导率高的电解液可以得到阻抗或等价串联电阻更低的电解电容器。另外, 作为上限希望越高越好, 但通常为  $30\text{mS cm}^{-1}$ 。

式 (I) 中电压强度  $Y$  是电解电容器的耐击穿电压, 定义为通过在电解电容器上施加恒定电流时的电压——时间的上升曲线, 最初观测到的峰值或闪烁的电压值。本发明的电压强度  $Y$  的测定方法如下:

测定方法: 作为铝电解电容器元件使用卷曲形结构的电容器元件 (盒的尺寸  $10\phi \times 20\text{L}$ 、额定电压 200V、静电容量  $20\mu\text{F}$ ) (图 1)。该卷曲形元件浸渍电解液后, 安装在铝外壳中, 制成以过氧化物加硫的丁基橡胶封口的结构的铝电解电容器 (图 2), 该电容器在 125℃ 施加 10mA 的恒定电流, 通过测定电压——时间曲线测定电压强度  $Y$ 。

在本发明中电压强度  $Y$  大于 0V, 优选大于等于 50, 其中更优选大于等于 100V。电压强度越高就可以制成额定电压越高的电解电容器, 并且提高了由于电解电容器的误用而被施加高电压时的安全性。另外, 作为上限, 越高越好, 但通常约为 300V。

本发明的电解液中含有的盐和溶剂的配比, 仅需满足上述式 (I), 没有特定的限制。例如盐是四氟铝酸盐 (例如四氟铝酸的季鏻盐、胺盐、铵盐和碱金属盐等)、或这些四氟铝酸盐和苯二甲酸氢盐、马来酸氢盐的组合, 溶剂可以列举出从碳酸酯、羧酸酯、磷酸酯、腈、酰胺、砒、醇和水中选择 1 种或多种溶剂。

所述四氟铝酸盐如第一实施方式所述, 是阴离子成分为四氟铝酸离

子的盐。具体的可以列举出四氟铝酸的季铵盐、胺盐、铵盐和碱金属盐等，这些盐的阳离子成分的具体例子和合适的例子如第一实施方式所述的例子。使用四氟铝酸盐的情况下，作为阴离子成分也可以含有除四氟铝酸离子以外的离子，具体的例子如第一实施方式所述的例子。阴离子成分中，四氟铝酸离子优选为 5~100 摩尔%，更优选为 30~100 摩尔%，特别优选为 50~100 摩尔%，最优选为 100 摩尔%。作为盐合用四氟铝酸盐和苯二甲酸氢盐、马来酸氢盐等的情况下，优选以四氟铝酸盐为主体，相对于盐的总重量优选四氟铝酸盐大于等于 50 重量%，较优选大于等于 60 重量%，更有选大于等于 70 重量%，该比率越高越佳。

10 本发明电解液中使用的盐的优选浓度为 5~40 重量%，较优选 10~35 重量%，但是一般，浓度越低电解液的电压强度越高，所以应该根据电容器要求的额定电压决定适合的浓度。另外，在用于电解电容器时，盐一定是高纯度的盐，所以必须通过重结晶或溶剂提取等精制到要求的纯度再使用。

15 作为溶剂，如上所述可列举出从碳酸酯、羧酸酯、磷酸酯、腈、酰胺、砜、醇和水中选择 1 种或多种，具体的例子和合适的例子如第一实施方式所述。电解液中的溶剂优选为大于等于 50 重量%，另外，从安全性的角度出发，优选在溶剂中含有燃点大于等于 70℃ 的非水溶剂。

关于本发明的第二方案的电解液，从电解电容器的特性角度出发，  
20 作为更优选的实施方式，可以分为溶剂的主成分为高沸点的溶剂组的情况和溶剂的主成分为低沸点的溶剂组的情况两类。

此处所述的溶剂的主成分为高沸点溶剂组的情况，简单的说指电解液中含有的各溶剂可以划分为高沸点溶剂组（沸点大于等于 250℃、熔点为 -60~40℃ 且介电常数（ $\epsilon$ 、25℃）大于等于 25）、低沸点溶剂组（沸点大于等于 190℃ 小于 250℃、熔点为 -60~40℃ 且介电常数（ $\epsilon$ 、25℃）  
25 大于等于 25）和不属于这两者的溶剂组，在这样的情况下，属于高沸点溶剂组的溶剂的重量比例与属于低沸点溶剂组的溶剂的重量比例相同或比其更高。其中包括，混合溶剂的情况下，所有的溶剂都属于高沸点溶剂组，不含有低沸点溶剂组的溶剂的情况；单一溶剂的情况下，该溶剂

属于高沸点溶剂组的情况。另外，溶剂的主成分为低沸点溶剂组是指低沸点溶剂组的溶剂的重量比例比高沸点溶剂组的溶剂的重量比例大。其中包括，混合溶剂的情况下，所有的溶剂都属于低沸点溶剂组，不含有高沸点溶剂组的溶剂的情况；单一溶剂的情况下，该溶剂属于低沸点溶剂组的情况。本发明的电解液中，溶剂主要属于高沸点溶剂组或低沸点溶剂组，不属于这两者的其他溶剂，作为次要成分而存在，通常为小于等于 40 重量%。

#### (1) 溶剂的主成分为高沸点溶剂组的情况

在满足式 (I) 的电解液中，电解液含有大于等于 50 重量%溶剂并且溶剂的主成分属于高沸点溶剂组（沸点大于等于 250℃、熔点为-60~40℃且介电常数（ $\epsilon$ 、25℃）大于等于 25）时，使用该电解液，可以得到热稳定性特别优异的电解电容器。从热稳定性的角度出发，属于高沸点溶剂组的溶剂，相对于溶剂的总含量优选大于等于 60 重量%，较优选大于等于 70 重量%，特别优选为 100 重量%。作为这样的电解液中使用的溶剂的例子有砜，特别优选环丁砜、3-甲基环丁砜，通过使用这样的电解液，可以得到低阻抗、高耐压且在环境温度为 110~150℃可以工作大于等于 1000 小时的电解电容器。

#### (2) 溶剂的主成分为较低沸点的情况

满足式 (I) 的电解液中，电解液含有大于等于 50 重量%溶剂并且溶剂的主成分属于低沸点溶剂组（沸点大于等于 190℃小于 250℃、熔点为-60~40℃且介电常数（ $\epsilon$ 、25℃）大于等于 25）时，使用这样的电解液，可以得到阻抗特别低的电解电容器。从得到低阻抗的电解电容器角度出发，属于低沸点溶剂组的溶剂，相对于溶剂的总含量优选大于等于 60 重量%，较优选大于等于 70 重量%，特别优选为 100 重量%。该电解液更优选满足式 (III)：

$$Y \geq -7.5X + 220 \quad (\text{III})$$

作为这样的电解液中使用的溶剂的例子可以举出从碳酸酯、羧酸酯、磷酸酯、腈、酰胺和醇中选择的 1 种或多种，特别优选  $\gamma$ -丁内酯和乙二醇。使用这样的电解液，可以得到阻抗特别低的高电压强度的电解电容

器。

本发明的第二实施方式的电解液中，从电容器各种特性（阻抗、电压强度、热稳定性、寿命、可靠性等）角度出发，特别优选的盐和溶剂的组合为盐是四氟铝酸 1-乙基-2,3-二甲基咪唑啉鎓盐或四氟铝酸 1,2,3,4-四甲基咪唑啉鎓盐，溶剂是环丁砜的组合；和盐是四氟铝酸 1-乙基-2,3-二甲基咪唑啉鎓盐或四氟铝酸 1,2,3,4-四甲基咪唑啉鎓盐，溶剂是  $\gamma$ -丁内酯的组合。但是，还优选合用砜和  $\gamma$ -丁内酯的溶剂。

本发明的电解液中除盐和溶剂之外还可以使用各种添加剂。添加剂的具体的例子和合适的例子如第一实施方式所述。另外，在第二实施方式中，电导率和电压强度的测定是对不含这些添加剂的含有盐和溶剂的原液进行测定的值。原液只要是满足式（I）、（II）和（III）的关系，即使根据需要加入更多的添加剂，也属于本发明的范围。

本发明的电解液在电解液溶剂使用非水溶剂的情况下，控制水份水份含量，所以使用这样的电解液的电容器的寿命特性更稳定。关于水份水份含量的控制，如第一实施方式所述。

本发明还提供使用第二实施方式的电解液的电解电容器。对于电解电容器的制造方法、部件等如第一实施方式所述。

### 实施例

以下列举实施例更具体地说明本发明。本发明的范围不限于这些实施例，实施例中的材料、用量、比例、操作等在不脱离本发明的主旨的范围内可以适当变换。

#### （1） 四氟铝酸三乙基甲基铵的合成

PFA 制圆底烧瓶中称量 6.90g (50.0mmol) 氟化铝三水合物，将容器内减压后充入氩气。从烧瓶口一边通入氩气，一边加入 100ml 的脱水的乙腈，塞上塞子搅拌 30 分钟。然后，一边以相同的方式通入氩气，一边分份加入 9.46g (50.0mmol) 的氟化三乙基甲基铵三水合物，再搅拌 3 小时左右。将未反应的固体成分滤出后，蒸馏除去溶剂，得到大约 9g 的四氟铝酸三乙基甲基铵的白色粗结晶。用 10g 异丙醇将其重结晶精制。回收量为 5.50g，处理后的总收率为 50%。通过元素分析和 NMR 进行鉴定，

通过 TG-DTA 测定熔点。

元素分析：理论值 C: 38.36, H: 8.28, N: 6.39, Al: 12.31, F: 34.67

分析值：C: 38.40, H: 7.70, N: 6.32, Al: 12.0, F: 33.50

$^{19}\text{F}$ -NMR: -190 ppm (六重峰、 $J = 34 \text{ Hz}$ 、 $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  溶剂中  $\text{CFCl}_3$  为

5 基准)

$^{27}\text{Al}$ -NMR: 49 ppm (五重峰、 $J = 34 \text{ Hz}$ 、 $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  溶剂中  $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  为基准)

熔点：320°C (分解)

(2) 铝电解电容器的制作和电导率、耐电压性的评价

10 (实施例 1、对比例 1~2)

实施例 1 是将上述得到的四氟铝酸三乙基甲基铵溶解在  $\gamma$ -丁内酯中，配制浓度为 25 重量%的电解液。测定实施例 1 的电解液配制后和在 125°C 加热 25 小时后的电导率 (25°C)。然后，如图 1 所示的卷曲形元件浸渍电解液，将该卷曲形元件安装在铝外壳中，制成以过氧化物加硫的  
15 丁基橡胶封口的结构的铝电解电容器 (图 2)。以从该电容器在 125°C 施加 10mA 的恒定电流时的电压—时间的上升曲线观测到最初的峰值或闪烁的电压值作为电压强度值。使用的铝电解电容器元件的规格为盒的尺寸  $10\phi \times 20\text{L}$ 、额定电压 200V、静电容量  $20\mu\text{F}$ 。另外，作为对比例，  
20 分别使用苯二甲酸氢三乙基甲基铵 (对比例 1) 和苯二甲酸氢 1-乙基-2,3-二甲基咪唑啉鎓盐 (对比例 2) 作为盐，除此之外，均与实施例 1 相同，配置电解液，分别进行评价。结果如表 1 所示。

表 1

实施例	盐	浓度	电导率/ $\text{mS cm}^{-1}$		电压强度 V
		wt%	初始	加热后	
实施例 1	$\text{Et}_3\text{MeN}^+\text{AlF}_4^-$	25	21.00	21.00	165
对比例 1	$\text{Et}_3\text{MeN}^+\text{PH}^-$	25	10.86	10.77	60
对比例 2	$\text{EDMI}^+\text{PH}^-$	25	11.89	10.84	55

\*EDMI<sup>+</sup>表示 1-乙基-2,3-二甲基咪唑啉鎓离子

PH<sup>-</sup>表示苯二甲酸氢根离子。

25 比较实施例和对比例可知，实施例 1 的电导率比对比例大约高 2 倍，而且加热后电导率的变化小、热稳定性优良。另外，电压强度也呈现比

对比例高 2.5~3 倍的值。

### (3) 其他实施例

以下述表 2 所示的组成混合各成分配制电解液。表中, 各成分的量用重量份表示。对得到的电解液进行电导率和电压强度的评价。首先, 测定 25℃时的电导率。然后用与实施例 1 相同的方法测定 125℃的电压强度值。结果如表 2 所示。

表 2

实施例	盐	浓度	电导率/mS cm <sup>-1</sup>		电压强度 V
		wt%	初始	加热后	
实施例 2	Et <sub>3</sub> MeN <sup>+</sup> AlF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	10	11.08	11.08	195
对比例 3	Et <sub>3</sub> MeN <sup>+</sup> PH <sup>-</sup>	14	8.17	7.98	75
对比例 4	EDMI <sup>+</sup> PH <sup>-</sup>	10	7.13	6.60	80

\* PH<sup>-</sup>表示苯二甲酸氢根离子, EDMI<sup>+</sup>表示 1-乙基-2, 3-二甲基咪唑啉鎓离子。

比较表 2 的实施例和对比例, 可看出实施例具有高电导率和高电压强度。因此, 本发明的电解液优选用于为了降低阻抗或提高额定电压的铝电解电容器。

#### [实施例 3~15、对比例 5~10]

另外, 作为实施例 3~14, 以表 3 所示的组成混合各成分, 配制电解液。表中, 各成分的量用重量份表示。硅烷使用平均粒径为 25nm 左右的乙二醇溶胶。另外, 替代实施例 3~8 使用的四氟铝酸 1-乙基-2, 3-二甲基咪唑啉鎓, 使用相同重量份的苯二甲酸氢 1-乙基-2,3-二甲基咪唑啉鎓配制对比例 5~10。

测定实施例 3~14 和对比例 5~10 的电解液配制后的电导率(25℃)。然后, 使用各自的电解液, 用与实施例 1 相同的方法, 制成额定电压为 200V、静电容量为 20 μF 的铝电解电容器, 测定电压强度值(125℃)。结果如表 3 所示。

表 3

	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
四氟铝酸 1-乙基-2,3-二甲基 咪唑啉鎓盐	25	25	25	25	20	20
四氟铝酸 1,2,3,4-四甲基咪唑 啉鎓盐						
苯二甲酸氢 1-乙基-2,3-二甲 基咪唑啉鎓盐						
$\gamma$ -丁内酯	75		35.5		72	72
环丁砜		75	35.5	35.5		
3-甲基环丁砜				35.5		
乙二醇					8	8
硅烷						6
磷酸						
硼酸						
对硝基安息香酸						
聚乙二醇 (平均分子量 300)						
电导率/ $\text{mS cm}^{-1}$ 在 $25^{\circ}\text{C}$	24.10	6.56	14.41	5.94	20.50	19.38
耐电压/ $\text{V}$ 在 $125^{\circ}\text{C}$	160	160	165	170	170	185

	对比例 5	对比例 6	对比例 7	对比例 8	对比例 9	对比例 10
四氟铝酸 1-乙基-2,3-二甲基 咪唑啉鎓盐						
四氟铝酸 1,2,3,4-四甲基咪唑 啉鎓盐						
苯二甲酸氢 1-乙基-2,3-二甲 基咪唑啉鎓盐	25	25	25	25	20	20
$\gamma$ -丁内酯	75		35.5		72	72
环丁砜		75	35.5	35.5		
3-甲基环丁砜				35.5		
乙二醇					8	8
硅烷						6
电导率/ $\text{mS cm}^{-1}$ 在 $25^{\circ}\text{C}$	11.70	3.24	7.34	2.94	9.86	9.31
耐电压/ $\text{V}$ 在 $125^{\circ}\text{C}$	60	55	60	60	70	80



	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14
四氟铝酸 1-乙基-2,3-二甲基 咪唑啉鎓盐	25	25	25	25		12.5
四氟铝酸 1,2,3,4-四甲基咪唑 啉鎓盐					25	
苯二甲酸氢 1-乙基-2,3-二甲 基咪唑啉鎓盐						12.5
$\gamma$ -丁内酯	75	75	75	75	75	75
环丁砜						
3-甲基环丁砜						
乙二醇						
硅烷						
磷酸	1					
硼酸		1				
对硝基安息香酸			1			
聚乙二醇 (平均分子量 300)				1		
电导率/ $\text{mS cm}^{-1}$ 在 $25^{\circ}\text{C}$	23.85	23.81	23.85	23.05	24.00	17.82
耐电压/ $\text{V}$ 在 $125^{\circ}\text{C}$	165	165	165	170	160	110

通过表 3 的实施例和仅与实施例盐的种类不同其他组成均相同的对比比例 (实施例 3~8 分别对应于对比比例 5~10) 相比较, 可知实施例都具有高电导率和高电压强度值。另外, 如图 3 所示, 可知实施例满足本发明的式 (I):

$$Y \geq -7.5X + 150 \text{ 且 } X \geq 4, Y > 0 \quad (\text{I})$$

本发明的电解液优选用于为了降低阻抗或提高额定电压的铝电解电容器。

#### 10 (4) 器件特性、外观的评价

其次, 使用上述实施例 1、3 和 4 的电解液制成使用额定电压为 100V、静电容量为  $56 \mu\text{F}$  的铝电解电容器。然后, 作为实施例 15, 在 25 重量% 四氟铝酸 1-乙基-2,3-二甲基咪唑啉鎓盐的  $\gamma$ -丁内酯溶液中再加入 3 重量% 的水从而形成电解液, 使用这样的电解液制成与上述相同的方法制成铝  
15 电解电容器。另外, 实施例 3 使用的电解液中的水份含量经卡尔-菲舍尔水份计测定, 其值为 0.1 重量%。在 120Hz 测定静电容量, 在 100kHz 测定等价串联电阻 (ESR)。另外, 将这样的电容器在  $125^{\circ}\text{C}$  无负荷放置

500 小时之后, 研究器件特性和外观的变化。另一方面, 使用对比例 1、5 和 6 的电解液的情况下, 因为电压强度不足而不能制作电容器。结果如表 4 所示。

表 4

	实施例 1	实施例 3	实施例 4	实施例 15
静电容量/ $\mu\text{F}$	54.8	54.8	54.8	54.5
静电容量(无负荷试验后)/ $\mu\text{F}$	55.9	53.7	55.2	38.4
等价串联电阻/ $\Omega$	0.0066	0.0063	0.0105	0.0073
等价串联电阻(无负荷试验后)/ $\Omega$	0.0067	0.0063	0.0107	0.0545
外观(无负荷试验后)	封口部膨胀	无变化	无变化	封口部膨胀

5 \*对比例 1、5、6 因为电压强度不足无法制作

从表 4 可看出, 使用对比例 1、5 和 6 电解液的电容器, 因为电压强度不足而无法制作, 与之相对, 使用实施例 1、3、4 和 15 的电解液可以制作器件特性良好的电容器。特别是使用实施例 1、3、4 的电解液的电容器经无负荷试验后, 几乎未发现器件特性的变化, 是热稳定性优良的  
10 电容器。另外, 对于外观来说, 使用实施例 1 和 15 的电解液的电容器, 可以观察到只有封口部膨胀, 提示电容器内部产生气体, 与之相对, 使用实施例 3 和 4 的电解液的电容器, 未发现膨胀, 具有更好的热稳定性。

根据本发明, 可以得到电导率高、热稳定性优异、电压强度高的电解电容器用电解液。另外, 通过使用该电解电容器用电解液, 可以得到  
15 阻抗低、热稳定性优异、电压强度高的电化学元件。

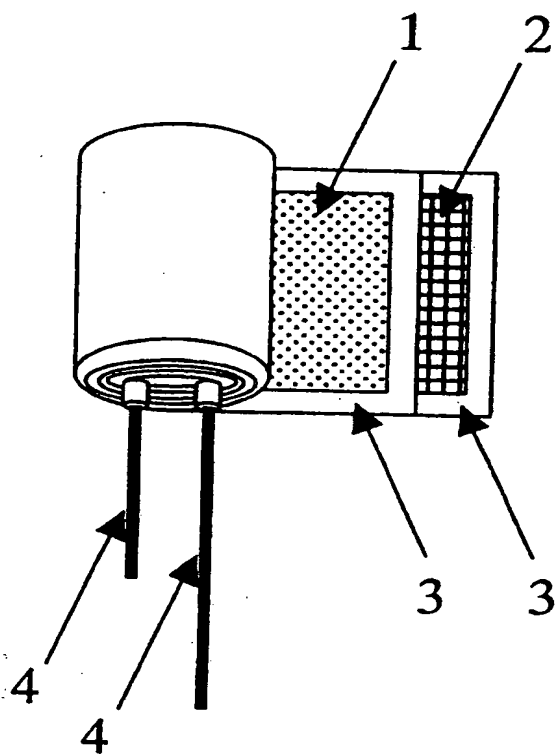


图 1

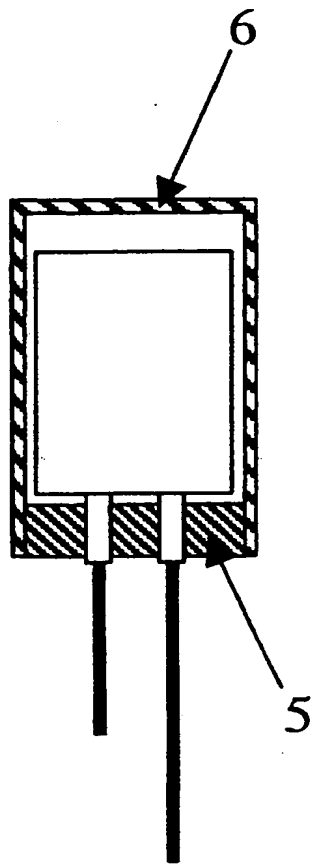


图 2

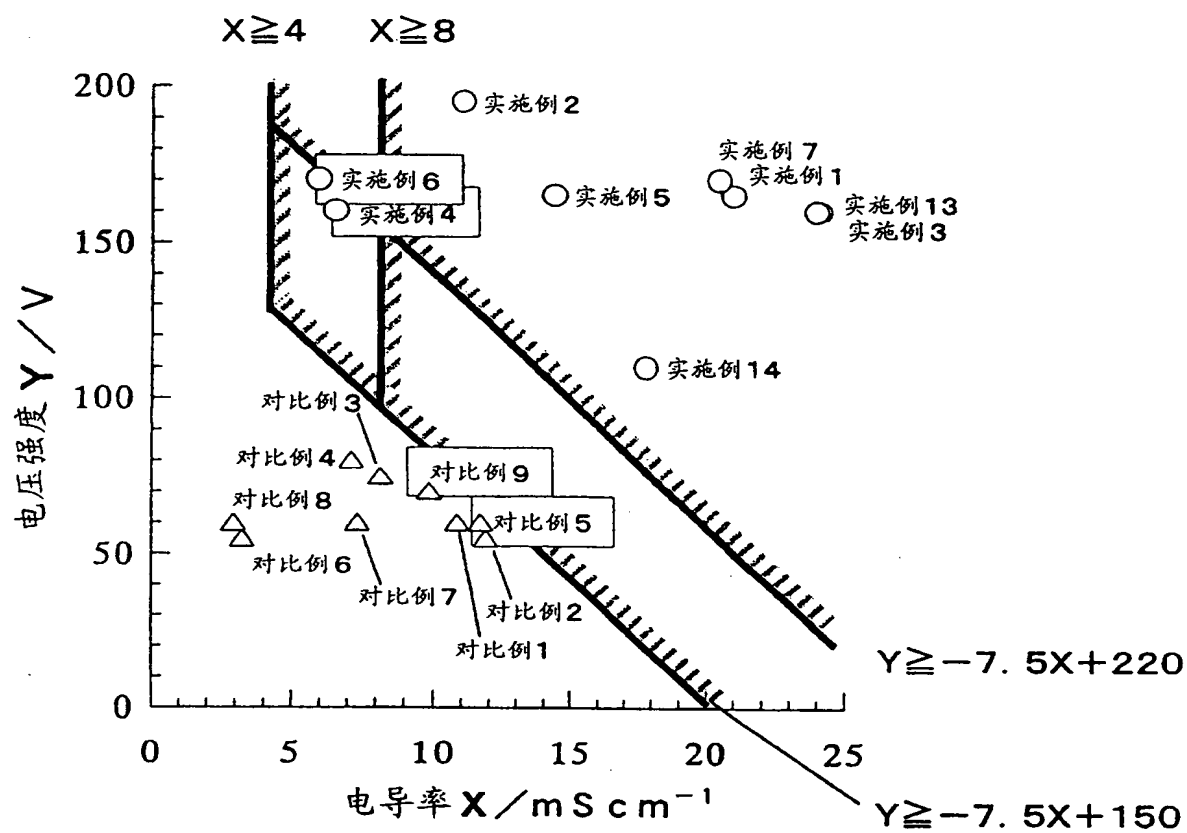


图 3